

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.742

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sede em 4 & 8, Cours
Michelet - La Défense 10, 92800 Puteaux,
França

EPÍGRAFE: "Processo para a transformação de poliuretanos
termoplásticos (TPU) mediante extrusão com agent
tes de modificação"

INVENTORES: André Piard,
Patrick Alex,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 13 de Fevereiro de 1990, sob o N.º.: 90 01691

✓

ATOCHEM

**"PROCESSO PARA A TRANSFORMAÇÃO DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS
(TPU) MEDIANTE EXTRUSÃO COM AGENTES DE MODIFICAÇÃO"**

A presente invenção tem por objecto o aperfeiçoamento da transformação de poliuretanos termoplásticos ou TPU na utilização por extrusão com o auxílio de agente(s) modificador(es) escolhido(s) entre os elastómeros termoplásticos à base de poliamida.

Entre as propriedades dos TPU, podem citar-se a resistência à hidrólise, a flexibilidade a baixas temperaturas, a resistência ao calor e a resistência à abrasão.

No entanto, a sua utilização ou processabilidade é pouco reprodutível de uma operação para outra e notam-se variações significativas do seu comportamento reológico.

A presente invenção feita pela requerente tem, em especial, por objectivo melhorar as propriedades reológicas dos TPU e tornar mais reprodutível a sua transformação.

Os poliuretanos termoplásticos ou TPU são copolímeros à base de poliuretano que podem ser obtidos por reacção conjunta de

um diol de peso molecular elevado ou poliol que constitui a sequência flexível cristalizável do elastômero, com um diisocianato e um diol de peso molecular baixo que originam a sequência rígida, podendo a síntese realizar-se em um ou dois passos.

Entre os TPU, podem distinguir-se aqueles cujos polióis são do tipo poliéster [tal como o adipato de polietileno, o adipato de politetrametileno e a poli(ϵ -caprolactona)] e aqueles cujos polióis são do tipo poliéter (tais como o polipropileno e o politetrametilenoglicol).

Os TPU de tipo poliéter têm, em geral, uma melhor resistência à hidrólise, uma temperatura de transição vítrea inferior à dos TPU do tipo poliéster, que apresentam, em contrapartida, uma melhor resistência aos hidrocarbonetos e aos óleos.

A transformação ou conformação sob a forma de objectos, tais como fios, folhas, placas, películas, tubos, revestimento, por exemplo de cabos, etc., faz-se de acordo com técnicas de extrusão, tais como a extrusão por sopragem, a extrusão de fiação, a extrusão de bainha ou vazamento, a extrusão por plaxagem, a extrusão em camada ("couchage"), bem como a coextrusão.

Para a utilização dos TPU por extrusão, trabalha-se em geral a temperaturas compreendidas entre 150°C e 240°C, que são controladas de modo a aumentar gradualmente ao longo do comprimento do parafuso e a diminuir entre o adaptador e a fiação.

As velocidades de rotação do parafuso estão em geral compreendidas entre 12 e 60 rotações/minuto.

O processo de transformação dos TPU de acordo com a presente invenção consiste em adicionar um ou mais agentes de modificação ao material plástico a transformar, à base de TPU, que se pretende extrudir.

Os agentes de modificação de acordo com a presente invenção são escolhidos entre os elastômeros termoplásticos à base de poliamida, estatísticos ou sequenciados.

Os copolímeros estatísticos são formados por um encadeamento aleatório de diversos componentes (monômeros e/ou pré-polímeros), enquanto os copolímeros sequenciados ou blocos preferidos pela requerente, são formados a partir de blocos que apresentam um certo comprimento de cadeia dos seus diversos componentes.

Os copolímeros à base de poliamida de acordo com a presente invenção são ou poliesteramidas ou polieteramidas.

As polieteramidas sequenciadas ou poliéter de bloco de amidas podem, em especial, resultar da copolicondensação de sequências de poliamidas com as extremidades reactivas com as sequências poliéteres com extremidades reactivas, tais como, entre outras:



a) Sequências poliamidas com extremidades de cadeias diaminas com sequências polioxialquileno com extremidades de cadeias dicarboxílicas.

b) Sequências poliamidas com extremidades de cadeias dicarboxílicas com as sequências polioxialquileno com extremidades de cadeias diaminas obtidas por cianoetilação e hidrogenação de sequências polioxialquileno alfa, ômega-di-hidroxiladas alifáticas denominadas poliéterdiois.

c) Sequências poliamidas com extremidades de cadeias dicarboxílicas com poliéterdiois, denominadas poliéteresteramidas, particularmente preferidas pela requerente como agentes de modificação dos TPU.

A composição e a preparação destas poliéteresteramidas são descritas nas patentes de invenção francesas Nº 74.18913 e Nº 77.26678 em nome da requerente, cujo teor se engloba na presente descrição.

O peso molecular médio em número destas sequências poliamida está geralmente compreendido entre 500 e 10 000 e mais em particular entre 600 e 5 000. As sequências poliamida das poliéteresteramidas são formadas de preferência por poliamida 6, 6.6, 6.12, 11, 12 ou 12.12 e/ou de poliamida amorfa ou de copoliamida resultante da policondensação dos respectivos monómeros.



O peso molecular médio em número dos poliéteres está geralmente compreendido entre 200 e 6 000 e mais em particular entre 600 e 3 000.

As sequências poliéter são constituídas de preferência essencialmente por politetrametilenoglicol (PTMG). Além do PTMG, podem conter, por exemplo, polietilenoglicol (PEG) e/ou polipropilenoglicol (PPG).

A viscosidade inerente das poliéteresteramidas está vantajosamente compreendida entre 0,8 e 2,05. É medida no metacresol, à temperatura de 20°C, com uma concentração inicial de 0,5 grama de polímero para 100 gramas de metacresol.

As poliéteresteramidas podem ser formadas de 5% a 85% em peso de poliéter e de 95% a 15% em peso de poliamidas, e de preferência de 30% a 85% em peso de poliéter e 70% a 15% em peso de poliamida.

As poliéteresteramidas preferidas pela requerente são aquelas cujas sequências poliéter são essencialmente constituídas por PTMG e/ou PEG e mais em particular aquelas cujas sequências poliamida derivam da poliamida-11, -12 e/ou -12,12.

As quantidades de agentes de modificação necessárias para a transformação dos TPU estão em geral compreendidas entre 5% e

45% em peso de TPU, vantajosamente entre 10% e 30% e de preferência entre 10% e 20%.

O ou os agentes de modificação são incorporados no(s) TPU antes da sua transformação por qualquer processo de mistura, tal como "dry-blend" ou mistura a seco, ou formação de composto ("compoundage") particularmente preferido pela requerente.

No caso da mistura a seco os componentes estão, em geral, sob a forma de granulados de diâmetro médio compreendido entre 2 e 5 milímetros.

No caso da formação do composto ("compoundage"), os componentes são misturados no estado de fusão, em geral num malaxador a uma temperatura compreendida entre 190°C e 240°C.

Depois de efectuar a mistura dos componentes, em geral sob a forma de granulados com 2 a 5 milímetros de diâmetro médio, e antes do passo de transformação propriamente dito, prefere-se pôr a mistura a secar numa estufa sob vazio, por exemplo, durante 2 horas à temperatura de 110°C, e depois acondicionar numa embalagem estanque para evitar a reabsorção de humidade.

No caso da transformação dos TPU por extrusão, verifica-se que a presença de agente(s) de modificação permite melhorar de forma significativa:

* um ou mais parâmetros de transformação seguintes :

- o caudal máximo da máquina, mais em particular para as misturas TPU/agentes de modificação preparados por formação de composto ("compoundage"),

- a pressão que é geralmente reduzida seja qual for o caudal da máquina,

- o binário, ou seja a energia consumida pela máquina, é menor,

* o comportamento reológico dos TPU e em especial :

- o comportamento do "melt" ou massa em fusão à saída da aparelhagem,

- a viscosidade da massa em fusão no interior da máquina é menor,

- a capacidade de extrusão do "melt", isto é, a conformação, é melhor e mais em particular quando da fabricação de tubos à base de TPU do tipo poliéter

* bem como as características mecânicas dos produtos acabados :

- a flexibilidade a frio em relação aos TPU extrudidos na ausência de agente de modificação de acordo com a presente invenção.

Nos Exemplos 1 a 4 que se seguem, a extrusão é efectuada com o auxílio de um reómetro HAAKE com um parafuso com 2 zonas de diâmetro de 30 milímetros e $L/D = 27$.

A baíña do parafuso comporta uma zona de alimentação arrefecida por ar e cinco zonas de controlo; a fieira tem a sua própria zona de controlo.

A taxa de compressão do parafuso é igual a 2.

Uma toma de temperatura e uma toma de pressão estão colocadas à entrada da fieira, que é uma fieira de junco vertical, de diâmetro = 3 milímetros e $L/D = 6$.

De acordo com os ensaios, a velocidade do parafuso varia entre 10 e 42 rotações/minuto.

As características dos TPU utilizados são indicadas no Quadro 1 e as dos agentes de modificação utilizados apresentam-se no Quadro 2.

EXEMPLO 1

A - Efectua-se a extrusão de um composto ("compound") constituído por 90 partes em peso de T_1 e 10 partes em peso de A_1 , previamente preparado num malaxador BUSS.

A temperatura de extrusão está compreendida entre 190°C e 220°C. À entrada da fieira a temperatura do "melt" está compreendida entre 195°C e 198°C. À saída da fieira obtém-se um junco.

Mede-se em contínuo a pressão, o binário absorvido, a velocidade do parafuso bem como o caudal para diferentes velocidades do parafuso.

Determina-se igualmente o caudal máximo da máquina.

Determina-se também o comportamento reológico do produto à saída da fieira, medindo o tempo que leva o junco a escorrer por gravidade de uma certa altura H_i , medida a contar da saída da fieira.

As alturas consideradas são 0,1(H_1); 0,2(H_2); 0,3(H_3); 0,5(H_5) e 1(H_{10})m.

Mede-se a viscosidade com o auxílio de um reômetro capilar INSTRON.

Segue-se a evolução da rigidez do produto medindo a diferentes temperaturas T o seu módulo de flexão de acordo com a Norma ASTM D 790 e calcula-se a relação

$RT = \text{módulo de flexão a } T^{\circ} \text{ C} / \text{módulo de flexão a } 23^{\circ} \text{ C}.$

B - Nas mesmas condições de A, efectua-se a extrusão de uma mistura de granulados ou "dry-blend" constituída por 90 partes em peso de T_1 e 10 partes em peso de A_1 .

Efectuam-se as mesmas medidas que em A.

C - Nas mesmas condições de A, efectua-se a extrusão de uma "dry-blend" constituída por 80 partes em peso de T_1 e 20 partes em peso de A_1 e efectuam-se as mesmas medidas que em A.

D - A título de comparação efectuam-se as mesmas medidas que se descreveram em A_1 só para T_1 .

Os resultados dos ensaios A a D apresentam-se no Quadro 3.

EXEMPLO 2

A - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A, de um composto ("compound") constituído por 90 partes em peso de T_2 e 10 partes em peso de A_2 , previamente preparado num malaxador ("co-kneader") BUSS e efectuam-se as mesmas medidas que em 1.A.

B - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições que no Exemplo 1.A, de uma mistura de granulados ("dry-blend") constituída por 90 partes em peso de T_2 e 10 partes em peso de A_2 e efectuam-se as mesmas medidas que em 1.A.

C - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A, de uma mistura de granulados ("dry-blend") constituída por 90 partes em peso de T_2 e 10 partes em peso de A_1 e fazem-se as mesmas medidas que em 1.A.

D - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A, de uma mistura de granulados ("dry-blend") constituída por 90 partes em peso de T_2 e 10 partes em peso de A_4 e fazem-se as mesmas medidas que em 1.A.

E - A título de comparação, efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A, do produto T_2 e efectuam-se as mesmas medidas que em 1.A.

Os resultados dos ensaios A a E encontram-se no Quadro 3.

EXEMPLO 3

A - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições que no Exemplo 1.A de uma mistura de granulados ("dry-blend") constituída por 90 partes em peso de T_3 e 10 partes em peso de A_1 e efectuam-se as mesmas medidas que em 1.A.

B - Faz-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A de uma mistura de granulados ("dry-blend") constituída por 80 partes em peso de T_3 e 20 partes em peso de A_1 e efectuam-se as mesmas medidas que em 1.A.

C - A título de comparação, efectua-se a extrusão nas mesmas condições que no Exemplo 1.A do produto T₃ e fazem-se as mesmas medidas que em 1.A.

Os resultados dos ensaios A a C apresentam-se no Quadro 3.

EXEMPLO 4

A - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A de uma mistura de granulados ("dey-blend") constituída por 90 partes em peso de T₄ e 10 partes em peso de A₁ e fazem-se as mesmas medidas que em 1.A.

B - Efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A de uma mistura de granulados ("dry-blend") constituída por 90 partes em peso de T₄ e 10 partes em peso de A₂ e fazem-se as mesmas medidas que em 1.A.

C - A título de comparação, efectua-se a extrusão nas mesmas condições do Exemplo 1.A do produto T₄.

Efectuam-se as mesmas medidas que em 1.A.

Os resultados dos ensaios A a C apresentam-se no Quadro 3.



QUADRO 1

Nº TPU	TIPO	DENSIDADE	DUREZA SHORE A/D ($\pm 2/\pm 2$)
T ₁	poliéster	1,19	87/34
T ₂	poliéster	1,21	92/41
T ₃	poliéter	1,12	87/36
T ₄	poliéter	1,14	96/47

QUADRO 2

N ^o DO AGENTE DE MODIFICAÇÃO	TIPO	CARACTERÍSTICAS
A ₁	poliéteresteramida	50% em peso de PTMG Mn = 2000 50% em peso de PA-12 Mn = 2000
A ₂	sequências poliéter = PTMG sequências poliamida = PA-12	33% em peso de PTMG Mn = 1000 67% em peso de PA-12 Mn = 2000
A ₄	poliéteresteramida sequências poliéter = PEG sequências poliamida = PA-12	50% em peso de PEG Mn = 1500 50% em peso de PA-12 Mn = 1500

QUADRO 3

Nº EXEMPLO	CAUDAL (kg/h)	PRESSÃO (bar)	BINÁRIO (N/m)	CAUDAL MÁXIMO (kg/h)	RESISTÊNCIA DO "MELT" * (seco)	VISCOSIDADE (Pa.s) a 210° C		R -20	R -40
						$\dot{\gamma} = 10^2$	$\dot{\gamma} = 10^3$		
1.A	4,4	53	68	12	H10/7	530	215		
1.B	5,4	93	102	8,5	H10/6,5	440	190		
1.C	5,4	92	100	9,7	H10/7				
1.D	6,2	102	140	6,7	H10/5,6	180	120		
2.A	4,9	78	80	11	H2/2,9 H5/5,2	515	255	2,1	6,7
2.B	5,1	125	115	7,5	H2/2,6 H5/5,7	1600	400	2,7	8,1
2.C	5,1	125	125	6,5	H2/2,5 H5/5,6	1600	400	3,5	7,5
2.D	5,1	125	125	10	H2/1,9 H5/4,4	670	225		
2.E	5,2	130	150	5,2	H2/1,8 H5/4,4	1950	500	3,3	13,4

QUADRO 3 (continuação)

Nº EXEMPLO	CAUDAL (kg/h)	PRESSÃO (bar)	BINÁRIO (N/m)	CAUDAL MÁXIMO (kg/h)	RESISTÊNCIA* DO "MELT" (seco)	VISCOSIDADE (Pa.s) a 210° C		R -20	R -40
	para a velocidade do para-fuso = 23 rotações/minuto					$\dot{\gamma} = 10^2$	$\dot{\gamma} = 10^3$		
3.A	5,8	77	85	13	H10/3,7				
3.B	4,9	65	66	13,5	H10/5				
3.C	5,85	73	88	11,6	H10/3	485	235		
4.A	5,23	95	110	8	H2/1,9 H3/2,9 H5/4	535	255		
4.B	5,15	96	110	8	H2/2 H3/3 H5/4,4	590	270		
4.C	5,65	95	135	6,6	H2/1,8 H3/2,5 H5/3,7	530	265		

* para os Exemplos

- 1.A a 1.C o caudal é de 6,2 kg/h
- 2.A a 2.E o caudal é de 5,2 kg/h
- 3.A a 3.C o caudal é de 5,8 kg/h
- 4.A a 4.C o caudal é de 5,6 kg/h

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a transformação por extrusão de composições à base de poliuretanos termoplásticos (TPU), caracterizado pelo facto de se adicionar às composições um ou mais agentes de modificação escolhidos entre os elastómeros termoplásticos à base de poliamida, estatísticos ou sequenciados.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se adicionar 5 a 45% em peso de agente(s) de modificação, em relação ao(s) TPU, de preferência 10 a 30% e com maior vantagem 10 a 20%.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, ca-

racterizado pelo facto de se escolher o(s) agente(s) de modificação entre os copolímeros de bloco.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de se escolher o(s) agente(s) de modificação entre as amidas de bloco de poliéter.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de as sequências de poliéter serem à base de PTMG e/ou de PEG.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo facto de as sequências de poliamida serem à base de PA-11, PA-12 e/ou de PA-12,12.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se misturar previamente a seco o(s) TPU e o(s) agente(s) de modificação.

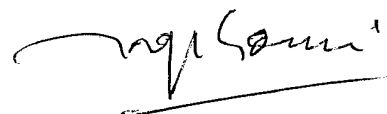
8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se misturarem previamente o(s) TPU e o(s) agente(s) de modificação.

9.- Processo para a preparação de objectos, caracterizado pelo facto de se submeter a uma extrusão uma ou mais compo

sições à base de TPU, preparadas de acordo com o processo das reivindicações 1 a 8, sob a forma de fios, películas, folhas, placas, tubos ou revestimentos.

Lisboa, 11 de Fevereiro de 1991

Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A TRANSFORMAÇÃO DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS
(TPU) MEDIANTE EXTRUSÃO COM AGENTES DE MODIFICAÇÃO"

Descreve-se um processo para a transformação de composições de poliuretanos termoplásticos (TPU), mediante extrusão, que consiste em adicionar às composições um ou mais agentes de modificação escolhidos entre os elastómeros termoplásticos à base de poliamida, estatísticos ou sequenciados.

Os agentes de modificação melhoram acentuadamente os parâmetros de transformação, bem como o comportamento reológico dos TPU, quando da sua utilização.

Lisboa, 11 de Fevereiro de 1991 © Agente Oficial da Propriedade Industrial

